

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-14843

(P2001-14843A)

(43)公開日 平成13年1月19日 (2001.1.19)

(51)Int.Cl.⁷
G 1 1 C 11/15
11/14
H 0 1 F 10/30
H 0 1 L 43/08

識別記号

F I
G 1 1 C 11/15
11/14
H 0 1 F 10/30
H 0 1 L 43/08

テマコード^{*}(参考)
5 E 0 4 9
A
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 ○ L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-276576

(22)出願日

平成11年9月29日 (1999.9.29)

(31)優先権主張番号 特願平11-123555

(32)優先日 平成11年4月30日 (1999.4.30)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004329

日本ピクター株式会社
神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地

(72)発明者 安部 俊郎

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内

(72)発明者 水上 誠

神奈川県横浜市神奈川区守屋町3丁目12番地 日本ピクター株式会社内

(74)代理人 100090413

弁理士 梶原 康稔

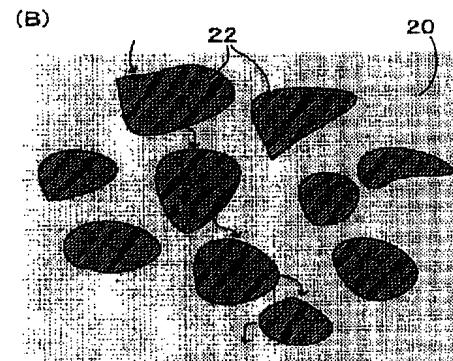
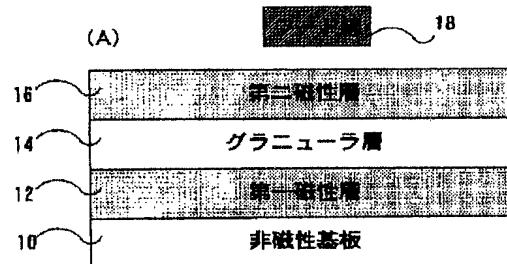
F ターム(参考) 5E049 AAD4 AC00 BA06 DB14

(54)【発明の名称】 磁性メモリ

(57)【要約】

【課題】 良好な特性の絶縁層を、簡単にしかも均一に作製することができる生産性のよいスピントンネル磁気抵抗効果型の磁性メモリを提供する。

【解決手段】 非磁性基板10上には、第一磁性層12、グラニューラ層14、第二磁性層16が順に積層形成される。グラニューラ層14は、絶縁性マトリクス20中に導電性微粒子22を分散した構造となっており、例えば数百nm程度の膜厚に形成される。グラニューラ層14の場合、膜中に導電性微粒子22が存在するため、導電性微粒子22の隙間で電子がトンネルすれば電流が流れるようになる。従って、膜厚が厚くても、グラニューラ層14中をトンネル電流が流れるようになる。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一の強磁性膜と第二の強磁性膜の間にトンネル電流を制御するスペーサ層を積層形成した磁性メモリにおいて、

前記スペーサ層を、絶縁性マトリクス中に導電性微粒子を分散したグラニュラ膜によって形成したことを特徴とする磁性メモリ。

【請求項2】 前記絶縁性マトリクスとしてSiO₂を使用し、前記導電性微粒子として金属微粒子を使用したことを特徴とする請求項1記載の磁性メモリ。

【請求項3】 前記金属微粒子として、CrもしくはNiFeを使用したことを特徴とする請求項1又は2記載の磁性メモリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、磁化の向きによって情報を記録する磁気メモリに関し、特にスピントンネル磁気抵抗効果を利用した磁性薄膜メモリの改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 不揮発性メモリとしてフラッシュEEPROMなどがあるが、書き込み時間や読み出し時間の点で必ずしも満足し得るものとはなっていない。これに対し、大きな出力信号を得ることができるとともに、高速読み出しも可能な巨大磁気抵抗効果(GMR)を利用した磁性メモリが注目されている。巨大磁気抵抗効果とは、公知のように、磁性層と非磁性層の積層膜の電気抵抗が、磁性層の磁化の状態によって大きく変化する現象である。この現象を利用したものとして、特開平7-66033号公報に開示された磁気抵抗素子ならびにそれを用いた磁性薄膜メモリ及び磁気抵抗センサがある。

【0003】 この特開平7-66033号公報の磁性メモリでは、センス電流が膜面と平行に流れる。しかし、巨大磁気抵抗効果素子においては、センス電流は、膜面内よりも膜面に対して垂直に流れた方が大きな抵抗変化が得られることが理論的に推測されており、それを裏付ける実験結果も報告され始めている(例えば、日本応用磁気学会第88回研究会資料、P1~6、新庄輝也「巨大磁気抵抗効果研究の最近の進展」参照)。また、上述した特開平7-66033号の従来技術では、各セルが直列に配置されている。このため、セル数が増大すると、同一センスライン全体の抵抗も増大する。ここで、同一センスライン上の一つのセルの抵抗が変化する場合を考えると、センスライン全体の抵抗値が高いときは、全抵抗に対する一つのセルの抵抗変化率が非常に小さくなってしまう。従って、抵抗変化の検出感度は、セル数が増大すればするほど低くならざるを得ない。

【0004】 このような不都合を解消することを目的として、スピントンネル結合を利用した磁性メモリが提案されている(例えば、日本応用磁気学会誌Vol.20、

2

No.2, P369~372, 1996, 王智剛・中村慶久「GMR人工格子メモリの記憶メカニズム」参照)。スピントンネル磁気抵抗効果型の磁性メモリは、図3に積層構造を示すように、非磁性基板100上に、強磁性体による第一磁性層102、非磁性体によるスペーサ層もしくは絶縁層104、強磁性体による第二磁性層106を積層形成した構成となっている。更に、情報記録用のワード線108が、積層膜の上部又は下部に配置形成されている。磁性層102, 106は、保磁力に差が生ずるよう、Co基合金の組成や成膜条件を変化させることによって成膜される。各磁性層102, 106は、図示しないセンスラインに接続されている。

【0005】 ワード線108に電流を流すと、その電流に応じた磁界が周囲に発生し、磁性層102, 106を磁化する。図4(A)は、ワード線108に紙面の表側から裏側に向けて十分な電流を流した状態である。ワード線108に対する通電によって発生する磁界は、矢印Faで示すように紙面上で時計回りとなる。このため、磁性層102, 106の磁化の向きは、矢印Faで示すようにいずれも左向きとなる。両磁性層の磁化の向きが同じであるため、この状態におけるセンスラインの抵抗は低い。

【0006】 図4(B)は、ワード線108に紙面の裏側から表側に向けて適度な電流を流した状態である。ワード線108に対する通電によって発生する磁界は、矢印Fbで示すように紙面上で反時計回りとなる。ここで電流値を調節すれば、矢印Fbで示すように、保磁力の小さい磁性層106の磁化方向のみが反転する。このため、磁性層102, 106の磁化の向きが互いに逆向きとなり、巨大磁気抵抗効果が生じて、センスラインの抵抗は高くなる。以上のようなセンスライン抵抗の高低によって、情報(論理値の「1」、「0」)を記録することができる。

【0007】 このように、積層構造を持つトンネル接合において、トンネル抵抗は両磁性層102, 106の磁化方向の相対角度に依存して変化する。両強磁性層の磁化が互いに逆方向を向いているときはトンネル抵抗は高く、両強磁性層の磁化が同一方向を向いているときはトンネル抵抗は低くなる。

【0008】 ところで、前記文献によれば、スピントンネル磁気抵抗効果を利用した磁性メモリは高S/Nが期待できることが報告されている。このタイプでは、センス電流が膜面に対して垂直方向に流れ、各セルは並列に配置されている。スピントンネル結合の場合、スペーサとなる非磁性層が絶縁体によって形成される。このため、膜面に対する垂直方向の抵抗がある程度大きくなつて、センス電流を膜面に対して垂直方向に流すことが可能となる。

【0009】 以上のようなスピントンネル磁気抵抗効果を得るためには、絶縁層に対して、

①電子がトンネルできる薄さであること、②ピンホールなどがない、しかも均一な絶縁膜であることが求められる。このため、絶縁層は数nmという極薄膜にする必要があり、しかも欠陥などによって上下の磁性層がショートしないようにする必要がある。このような点から、絶縁層としてはA1（アルミニウム）酸化物が多く使われており、その膜厚は数nm以下の厚さとなっている。また、欠陥が生じないように、A1の自然酸化法が多く用いられている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した超薄膜を均一にしかもピンホールや異物の影響がないように形成することは非常に難しく、必ずしも量産向きではない。上述した方法では、正常に動作するセルが得られる確率は非常に低い。また、超薄膜のため、基板の表面性の影響を直接受けやすく、基板の超平滑化が必要となってくる。このような基板の平滑化の点からもコスト高となってしまう。

【0011】本発明は、以上の点に着目したもので、良好な特性の絶縁層を簡単にしかも均一に作製することができる生産性のよいスピントンネル磁気抵抗効果型の磁性メモリを提供することを、その目的とするものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、第一の強磁性膜と第二の強磁性膜の間にトンネル電流を制御するスペーサ層を積層形成した磁性メモリにおいて、前記スペーサ層を、絶縁性マトリクス中に導電性微粒子を分散したグラニュラ層によって形成したことを特徴とする。主要な形態の一つは、前記絶縁性マトリクスとしてSiO₂を使用し、前記導電性微粒子として金属微粒子を使用したことを特徴とする。更に他の形態は、前記金属微粒子として、CrもしくはNiFeを使用したことを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

＜実施形態1＞……図1（A）には、本発明の実施形態1にかかる磁性メモリの積層構造が示されている。同図において、非磁性基板10上には、まず第一磁性層12が形成される。そして、この第一磁性層12上に、グラニュラ層14が形成され、このグラニュラ層14を挟んで第二磁性層16が形成される。情報記録用のワード線18は、積層膜の上部又は下部に配置形成される。磁性層12、16は、保磁力に差が生ずるよう、Co基合金の組成や成膜条件を変化させることによって成膜される。また、それら磁性層12、16は、図示しないセンスラインに接続される。

【0014】前記グラニュラ層14は、図1（B）に示すように、絶縁性マトリクス（絶縁膜）20中に導電性

微粒子22を分散した構造となっている。絶縁性マトリクス20としては、例えばSiO₂が使用される。導電性微粒子22としては、例えばCr、NiFeなどの金属微粒子が使用される。本形態では、グラニュラ層14は、例えば数百nm程度の膜厚に形成される。

【0015】次に、本形態の作用を説明すると、上述した従来技術のA1酸化膜の場合は、膜厚を数nmにしないとトンネル電流は流れない。これに対し、本形態のグラニュラ層14の場合は、その特殊な構造から膜厚が厚くてもトンネル電流が流れようになる。すなわち、図1（B）に矢印で示すように、導電性微粒子22が存在するため、その隙間の絶縁性マトリクス中を電子が移動できれば、グラニュラ層全体としてトンネル電流が流れようになる。従って、グラニュラ層14が厚くても、良好にトンネル電流が流れようになる。続いて、図2を参照しながら本形態の実施例について説明する。図2は、各層の形成の様子を平面的に見た図である。

【0016】実施例1……6インチのターゲットを有するDCマグネットロンスパッタ装置（図示せず）に、非磁性基板10としてガラス基板をセットする。このガラス基板には、（2～5mm）×10mmの大きさの窓を設けたメタルマスクが取り付けられており、これによって所望の形状のパターンが形成される。次に、スパッタチャンバを、到達真空度 4×10^{-6} Pa（ 3×10^{-7} Torr）まで真空排気する。最初に第一磁性層12としてFeを、0.133Pa（1mTorr、すなわち 1×10^{-3} Torr）のアルゴン（Ar）スパッタ圧において50nm成膜する。

【0017】続いて、この第一磁性層12上に、絶縁膜形成用のメタルマスクを取り付けるとともに、6インチのターゲットを有するRFスパッタ装置（図示せず）にセットする。そして、SiO₂ターゲット上に5×5mm形状のNi₂0Fe₈0チップを200個置き、2Pa（1.5mTorr）のArスパッタ圧、高周波電力300Wの条件でSiO₂—NiFeグラニュラ層14を100nm形成する。この形成は、図2に示すように、第一磁性層12の中心に4.5mmの大きさに行われる。そして、基板を再びDCマグネットロンスパッタ装置に戻し、メタルマスクを交換して第一磁性層12と直角する方向

40 で、グラニュラ層14の中心上に、第二磁性層16としてCoを、Arスパッタ圧1.33Pa（10mTorr）において、1.7×10mmの大きさで100nmの膜厚に成膜する。以上のようにして、実施例1の試料を得る。

【0018】実施例2……前記実施例1において、SiO₂—NiFeのグラニュラ層14の膜厚を200nmとする以外は実施例1と同様とした。

実施例3……前記実施例1において、SiO₂—NiFeのグラニュラ層14の膜厚を50nmとする以外は実施例1と同様とした。

【0019】比較例1……前記実施例1において、 SiO_2-NiFe のグラニュラ層14の代わりに、 Al 酸化物を100nm形成する以外は実施例1と同様とした。 Al 酸化物は、DCマグネットロンスパッタ装置により、 Ar ガス中に酸素量を5%添加した混合ガスを用い、1.33Pa(10mTorr)のスパッタ圧で形成した。

【0020】上記各実施例及び比較例の試料に対し、印加磁場を-500→0→+500→0→-500(Oe)と変化させながら抵抗値変化を直流4端子法で測定した。各試料の抵抗変化率は、磁性層の磁化の向きが互いに逆方向のときのトンネル抵抗 R と、磁性層の磁化の向きが同じ方向のときのトンネル抵抗 R_s との差を R_s *

10

*で割った百分率 $((R-R_s)/R_s \times 100)$ で定義した。

【0021】作製した各試料における抵抗変化率を示すと、表1のようになる。この表1に示すように、実施例1～3では1%程度の抵抗変化率が得られているが、比較例では抵抗変化率が得られない。これは、比較例のような Al 酸化物による絶縁膜では、膜厚が厚すぎてトンネル電流が流れないと考えられる。比較例のような絶縁膜でトンネル電流を得るためにには数nm以下の極薄膜にする必要がある。

【0022】

【表1】

試料	絶縁膜厚(nm)	抵抗変化率(%)
実施例1	100	1.0
実施例2	200	0.9
実施例3	50	1.2
比較例1	100	0

【0023】これに対し、実施例のグラニュラ膜の場合は、50～200nm程度の厚さにおいても抵抗変化が得られており、 SiO_2 マトリクス中にある NiFe 金属によってトンネル電流を流す効果があると考えられる。数10nmの膜厚は、作製する上で制御が容易であり、基板表面の平滑化にそれほど配慮する必要がない。従って、生産性の観点からも有利となる。なお、磁性メモリとするためには、上述した実施例の積層構造に記録再生用の線を形成すればよい。

【0024】<実施形態2>……次に、本発明の実施形態2について説明する。上述した実施形態では、グラニュラ層14に金属微粒子として NiFe を分散したが、本形態では、金属微粒子として Cr が使用される。本形態でも、グラニュラ層14(図1参照)はRFスパッタリングで成膜される。その成膜条件は、次の通りである。前記実施例1と同様の6インチの SiO_2 ターゲット上に縦5mm×横5mm×厚さ1mmの Cr チップを49個配置し、2Paの Ar スパッタ圧、高周波電力300W、基板加熱温度0～200°C、100nmの膜厚にグラニュラ膜を形成する。他の各層については、前記実施例1と同様である。

【0025】図5には、前記グラニュラ層14の形成時に非磁性基板10側を加熱しない場合のセル面積と、グラニュラ層14の垂直方向抵抗値(図1の上下方向)の関係が示されている。グラニュラ層14の抵抗値は、4端子法を用いて測定した。図5中、横軸はセル面積、縦軸はグラニュラ層14の垂直方向抵抗値である。同図に示すように、抵抗値はセルの面積が大きくなるに従って減少しており、グラニュラ層14の膜厚が100nmである。

※りながら、セル面積によってトンネル電流がコントロールされている。

【0026】図6には、グラニュラ層14の形成時に非磁性基板10側を200°Cに加熱した場合のセル面積と、グラニュラ層14の垂直方向抵抗値の関係が示されている。前記図5と同様に、グラニュラ層14の抵抗値は4端子法を用いて測定し、図6の横軸はセル面積、縦軸はグラニュラ層14の垂直方向抵抗値である。この場合、抵抗値は、前記図5と比較して大きな値を示している。これは、グラニュラ層14の構造が変化したためである。抵抗値は、前記図5と同様に、セルの面積が大きくなるに従って減少しており、本例でもグラニュラ層14の膜厚が100nmであるながら、セル面積によってトンネル電流がコントロールされている。

【0027】上述したように、 Al の酸化膜を用いた背景技術では、その膜厚を数nmにしないとトンネル電流が流れない。一方、グラニュラ層14は、その特殊な構造から膜厚が厚くてもトンネル電流が流れる。本実施形態に関して磁性メモリを試作したところ、グラニュラ層14の膜厚を1000nmとしても正常なメモリ動作を示し、作製したセルの安定性も大きく向上した。また、上述したように、成膜時の基板加熱温度を変えることによってグラニュラ層14の抵抗値もコントロールできた。

【0028】なお、本発明は何ら上記実施形態に限定されるものではなく、例えれば以下のようなものも含まれる。

(1) 前記実施形態では、グラニュラ層の作製にRFスパッタ法を用いたが、蒸着法など他の公知の成膜方法を用いてよい。また、前記実施形態では、パターン形成に

メタルマスクを用いたが、フォトリソグラフィ法など公知の他のパターン形成法を用いてよい。

(2) 前記実施形態では、グラニューラ層を、絶縁性マトリクスである SiO_2 と導電性微粒子である NiFe もしくは Cr によって形成したが、他の各種の導電性材料を用いてよい。また、膜厚も、所要の特性が得られるよう適宜設定してよい。他の非磁性基板や磁性層についても同様である。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、次のような効果がある。

(1) 磁性層中に、トンネル電流を制御するスペーサ層を形成した積層構造の磁性メモリにおいて、前記スペーサ層を絶縁性マトリクス中に導電性微粒子を分散したグラニューラ膜によって形成したので、膜厚が厚くても良好なトンネル効果を得ることができるとともに、基板表面の平坦性に対して格別配慮する必要がなく、生産性の向上も図ることができる。

(2) グラニューラ膜を構成する絶縁性マトリクスとして SiO_2 を使用し、導電性微粒子として Cr を使用したので、グラニューラ膜の抵抗値の制御が容易となり、セルの安定性も向上する。

10

【図1】本発明の実施形態の磁性メモリにおける積層構造及びグラニューラ膜の様子を示す図である。

【図2】本発明の実施形態における平面構造の一例を示す図である。

【図3】スピントンネル磁気抵抗効果型の磁性メモリの積層構造を示す図である。

【図4】前記図3の磁性メモリにおける磁化の様子を示す図である。

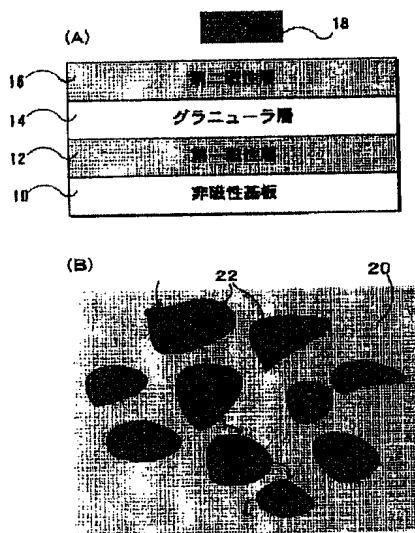
【図5】本発明の実施形態のセル面積とグラニューラ層の垂直方向抵抗値の関係を示す図である。

【図6】基板を加熱したときの本発明の実施形態のセル面積とグラニューラ層の垂直方向抵抗値の関係を示す図である。

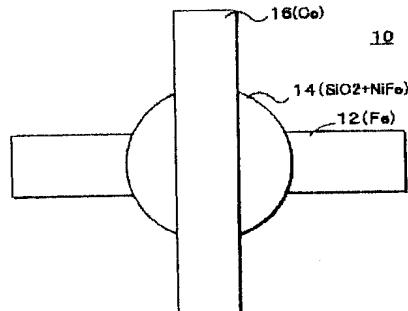
【符号の説明】

- 10…非磁性基板
- 12…第一磁性層
- 14…グラニューラ層
- 16…第二磁性層
- 18…ワード線
- 20…絶縁性マトリクス
- 22…導電性微粒子

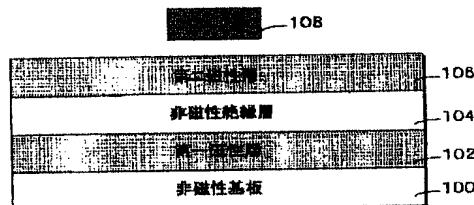
【図1】



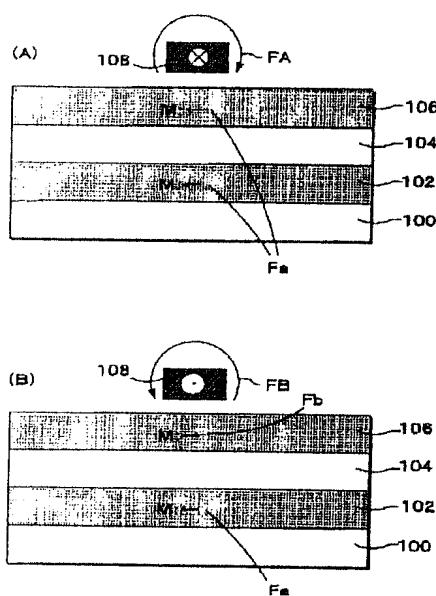
【図2】



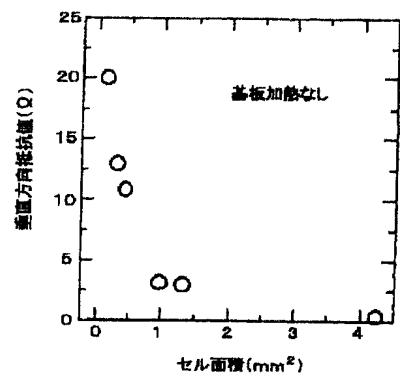
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

